

116538
1981~~150-924~~

22135 D/13 TOYOTA MOTOR KK 06.07.79-JP-085669 (02.02.81) B01j-23/28 B01j-37/02 Prodn. of catalyst for waste gas purificn. - involves forming thin layer of spinel type metal oxide on surface of carrier and depositing catalyst metal layer	HO6 J01 TOYT 06.07.79 J5 6010-338	H(6-C3) J(1-E2D, 4-E4) N(1, 2, 3)	38
<p>06.07.79 as 085669 (5pp51) The method comprises treating an aq. soln. contg. Al polychloride in a heat resistant type enclosed pressure vessel at 100-150 deg.C, cooling the resulting treated soln. adding an aq. soln. contg. a salt of M (M is Sr, Mn, Mg, Co, Ni, Fe, Zn, Mo or Cu) to the resulting cooled soln. to obtain a coating soln. immersing a catalyst carrier in the coating soln. calcining the immersed carrier to form a thin layer of a spinel type metal oxide having formula MAI_2O_4 on the surface of the carrier, and depositing a catalyst metal on the formed layer of the carrier to produce a catalyst for prodn. of a waste gas. The heat resistant catalyst is used for effectively purifying CO, hydrocarbons or NOx of a waste gas exhausted from internal combustion engines.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭56-10338

⑯ Int. Cl.³
B 01 J 37/02
23/02
23/06
23/28
23/32
23/70
// B 01 D 53/36

識別記号
101

府内整理番号
7624-4G
7624-4G
7624-4G
7624-4G
7624-4G
6674-4G
7404-4D

⑯ 公開 昭和56年(1981)2月2日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 排気ガス浄化用触媒の製造方法

⑤ 特 願 昭54-85669

⑥ 出 願 昭54(1979)7月6日

⑦ 発明者 木下裕雄

豊田市秋葉町8丁目21番地100

⑧ 発明者 鈴木喜博

豊田市トヨタ町530番地

⑨ 発明者 赤坂直己

豊田市トヨタ町522番地

⑩ 出願人 トヨタ自動車工業株式会社

豊田市トヨタ町1番地

⑪ 代理人 弁理士 萩優美 外1名

明細書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

ボリ塩化アルミニウムを含有する水溶液を耐圧耐熱性密閉容器に入れ、100~150°Cで水熱処理し、冷却後この溶液に金属M (MはSr,Mn,Mg,Co,Ni,Fe,Zn,Mo及びCuを表わす。) 塩の水溶液を加え、攪拌混合して、コーティング浴液となし、表面処理等によりこのコーティング浴液にて触媒担体を処理し、加熱焼成することにより、 MA_2O_4 (Mは前記と同じ意味を表わす。) で表わされるスピネル型構造金属酸化物の皮膜を担体表面に形成せしめ、該酸化物皮膜を担体として触媒物質を担持させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、内燃機関から排出される有害成分である一酸化炭素 (以下 CO という)、炭化水素 (以下 HC という)、窒素酸化物 (以下 NOx

という) を高効率で浄化することができかつ、高温耐久性に優れた排気ガス浄化用触媒の製造方法に関するものである。

自動車等の車両からの排気ガスを浄化するための触媒としては、粒状触媒やモノリス状触媒が使用されている。これ等の触媒は、アルミナ等によりなる触媒担体にPt,Pd等の触媒成分を担持せしめた構成よりなるが、触媒作用の良否はその表面の接触面積に影響されることから、表面積の大きな担体が選択使用されている。しかし、触媒を車両に搭載して使用するときは、更に振動による崩壊、摩耗などに耐えられるものでなければならないなどの条件も要求されることから、表面部分のみ多孔質材料で構成した触媒担体などが種々考案されている。例えば従来モノリス状担体表面に活性アルミニナ (主に、アーミンナ) の皮膜を形成させ、この皮膜上に触媒金属を担持せしめた触媒が知られているが、この場合活性アルミニナは高温、長時間の耐久試験においては、アーミンナの結晶成長が進み

(1)

(2)

スピネル型構造金属酸化物の被覆を触媒担体表面に形成せしめ、これに触媒金属を担持させることを特徴とする触媒の製造方法を提供するものである。

以下に本発明を詳細に説明する。

ボリ塩化アルミニウム (Al_2O_3) を 3.0 質量% 含有する。1.50 ~ 9.0 質量% を含有する水溶液を耐圧耐熱性密閉容器に入れ 100 ~ 150°C に加熱し、6.5 ~ 9.0 時間水熱処理する。この水熱処理の目的は、高濃度の Al_2O_3 を含有し、更に長時間安定なボリ塩化アルミニウム溶液を得ることにある。水熱未処理のものを用いて触媒担体へコーティングすると、多くのコーティング処理回数が必要となり更に担体表面の皮膜強度が弱くなるなどの欠点を生ずる。

次に、該水熱処理した溶液に MA_2O_4 (以下、M は Mn, Co, Ni, Mg, Fe, Cu, Zn, Sr 及び Mo を表す。) で表わされるスピネル型構造金属酸化物の被覆を触媒担体表面に形成せしめ、これに触媒金属を担持させた触媒が排気ガス中の有害成分である CO, HC, NO_x を高効率で浄化するとともに上記諸要件を満足せしめることを見出した。即ち、本発明は上記

(3)

(4)

れていた触媒担体へアルミナをコーティングする際のコーティング剤、あるいはバインダーとして使用されていたアルミナゾル溶液に比べて、高範囲の pH 域 (pH 1 ~ 5) において安定であり、また長時間放置されても極めて安定であるなど経時変化が非常に少ないという特徴を有する。得られたコーティング溶液に通常の方法、例えば触媒担体特にモノリス状担体を浸漬し、これを引き上げてからセル内の溶液を空気流で吹き飛ばし担体表面にボリ塩化アルミニウム水熱処理水溶液と金属 M 塩の水溶液の混合溶液を付着させる。次いで室温ないし 150°C で乾燥し 700 ~ 1200°C、好ましくは 800 ~ 1000°C で焼成することにより担体表面に MA_2O_4 で表わされるスピネル型構造金属酸化物を生成させる。以上の浸漬、乾燥、及び焼成工程は、所望の厚さの皮膜が得られるまで 2 回以上繰り返すことができる。その後セリウムを含有する溶液及び白金、パラジウム、ロジウムのうち 1 種又は 2 種以上の金属及びセリウムである。尤も本発明で使用するボリ塩化アルミニウムは Al_2O_3 を好ましくは 2.0 ~ 5.0 質量% 含有するものが使用される。金属 M 塩としては、具体的には例えば硝酸塩、硫酸塩、塩化物等が挙げら

(5)

(6)

れていいた触媒担体へアルミナをコーティングする際のコーティング剤、あるいはバインダーとして使用されていたアルミナゾル溶液に比べて、高範囲の pH 域 (pH 1 ~ 5) において安定であり、また長時間放置されても極めて安定であるなど経時変化が非常に少ないという特徴を有する。得られたコーティング溶液に通常の方法、例えば触媒担体特にモノリス状担体を浸漬し、これを引き上げてからセル内の溶液を空気流で吹き飛ばし担体表面にボリ塩化アルミニウム水熱処理水溶液と金属 M 塩の水溶液の混合溶液を付着させる。次いで室温ないし 150°C で乾燥し 700 ~ 1200°C、好ましくは 800 ~ 1000°C で焼成することにより担体表面に MA_2O_4 で表わされるスピネル型構造金属酸化物を生成させる。以上の浸漬、乾燥、及び焼成工程は、所望の厚さの皮膜が得られるまで 2 回以上繰り返すことができる。その後セリウムを含有する溶液及び白金、パラジウム、ロジウムのうち 1 種又は 2 種以上の金属及びセリウムである。尤も本発明で使用するボリ塩化アルミニウムは Al_2O_3 を好ましくは 2.0 ~ 5.0 質量% 含有するものが使用される。金属 M 塩としては、具体的には例えば硝酸塩、硫酸塩、塩化物等が挙げら

化性ガス出気、あるいは窒素などの不活性ガス出気、あるいは水素などの還元性ガス出気で焼成することにより本発明の触媒を得る。特にスピネル型構造金属酸化物の表面に担持されたセリウムは種々の酸化物の形態、例えば CeO_2 又は Ce_2O_3 をとり担体表面における酸素の出し入れが容易となり、排気ガス中の有害成分である CO, HC 及び NO_x を高効率で浄化することが可能となる。

本発明で用いられる担体は粒状、モノリス状などの形状のものが用いられ、モノリス状担体の基材即ちスケルトン材料としては、コージエライト、ムライト、α-アルミナ、マグネシア、ジルコニア、シリコンカーバイト、シリコンナイトライド等が適当である。本発明で用いる触媒物質は白金、パラジウム、ロジウムのうち 1 種又は 2 種以上の金属及びセリウムである。尤も本発明で使用するボリ塩化アルミニウムは Al_2O_3 を好ましくは 2.0 ~ 5.0 質量% 含有するものが使用される。金属 M 塩としては、具体的には例えば硝酸塩、硫酸塩、塩化物等が挙げら

特開昭56-10338(3)

れる。ポリ塩化アルミニウムに対する金属M塩の添加量は、 MAl_4O_4 が形成される範囲の量で使用されるが具体的には、 MO/Al_2O_3 が0.8～1.2（モル比）の範囲で使用するのが好ましい。

以下本発明を実施例と比較例により説明する。

実施例1

耐圧耐熱性密閉容器にポリ塩化アルミニウム700gをとり、その容器に蒸留水500gを加えてふたをする。該容器を120°Cで7.5時間加熱した。冷却後更に蒸留水を加えてポリ塩化アルミニウム2.0重量%含有のポリ塩化アルミニウム浴液を調製した。

比較例1

市販アルミナゾル200（日本化学工業株式会社製）

実施例2

耐圧耐熱性密閉容器にポリ塩化アルミニウム700gを取り、その容器に蒸留水500gを加えて蓋をする。該容器を120°Cで7.5時間加熱し

(7)

た。冷却後塩化マグネシウム水浴液（Mgを21%含有する。）を加えて、ポリ塩化アルミニウム3.0重量%を含有する混合浴液を調製した。該浴液にコージエライト質モノリス状組体（直径9.3mm、長さ7.6mm、円筒状）を120秒間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし150°Cで3時間乾燥後800°Cで3時間焼成した。

以上の浸漬、乾燥、焼成工程を2度繰り返したところ組体への被覆量は60gであつた。

比較例2

塩化マグネシウム水浴液（Mgを14%含有する。）にポリ塩化アルミニウムを加えてポリ塩化アルミニウム2.0重量%を含有する混合浴液を調製した。該浴液にコージエライト質モノリス状組体（直径9.3mm、長さ7.6mm、円筒状）を120秒間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし150°Cで3時間乾燥後800°Cで3時間焼成した。

以上の浸漬、乾燥、焼成工程を3度繰り返し

(8)

たところ組体への被覆量は55gであつた。

実施例3

実施例2と同様の操作でスピネル型構造金属酸化物（ $MgAl_2O_4$ ）の被膜を持つモノリス状組体を得た。組体への被覆量は60gであつた。該組体を硝酸セリウム水浴液500cc（Ceを1.5モル含む）中に30分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥後、500°Cで2時間焼成した。この組体を塩化白金銀と塩化パラジウムを含有する混合浴液500cc（Ptを1.1g、Pdを0.46g含有）中に30分間浸漬し、引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150°C熱風で急速乾燥した後、5%の水素を含有する500°Cの酸素雰囲気中で3時間還元処理し更に500°Cの空気中で（酸化性雰囲気）2時間焼成した。組体への組合量は、Ce 0.1モル、Pt 0.53g、Pd 0.23gであつた。

比較例3

酢酸で安定化したアルミナ含有率10重量%

(9)

のアルミナゾル300gに蒸留水250gを加え、更に硝酸アルミニウム [$Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] 45gを加え、混合して混合浴液を得た。次に平均粒径1.0μのアーミンナ500gを加えアルミナスラリーを調製した。このスラリー中にコージエライト質モノリス状組体（直径9.3mm、長さ7.6mm、円筒状）を120秒間浸漬し、これを引き上げてからセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし150°Cで3時間乾燥した後600°Cで3時間焼成した。アルミナの被覆量は50gであつた。硝酸セリウム水浴液500cc（Ceを1.0モル含有する。）中に30分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の浴液を空気流で吹き飛ばし乾燥したのち、500°Cで2時間焼成した。セリウムの担持された該組体を塩化白金銀と塩化パラジウムを含有する混合浴液500cc（Ptを0.66g、Pdを0.29g含有する。）中に30分間浸漬し、これを引き上げてからセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし150°Cの熱風で急速乾燥したのち5%の水素を含有する500°Cの酸素雰囲気

(10)

特開昭56-10338(4)

気で3時間還元処理し、更に500°Cの大気中
(酸化性空気)で2時間焼成した。

粗体への担持量はCe 0.1モル、Pt 0.53g、Pd
0.23gであつた。

実施例4

実施例2と同様の操作でスピネル型構造金属
酸化物 ($MgAl_2O_4$) の皮膜をもつモノリス状粗
体を得た。粗体への被覆量は6.0gであつた。
この粗体を塩化ロジウム水溶液 500cc (Rhを
0.07g含有する。) 中に3.0分間浸漬し、これを
引き上げてからセル内の液滴を空気流で吹き
飛ばし 150°Cで3時間乾燥した後 500°Cで2
時間焼成した。ロジウムの担持された該粗体を
塩化白金水溶液 500cc (Ptを1.5g含有する。)
中に3.0分間浸漬し、これを引き上げて
からセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし 150°C
の熱風で急速乾燥し、5.0gの水素を含有する
500mlの還元空気で3時間焼成した。ロジウム
と白金の担持された該粗体を硝酸セリウム水
溶液 500cc (Ceを1.0モル含有する。) 中に

01

3.0分間浸漬し、これを引き上げてからセル内
の液滴を空気流で吹き飛ばし 150°Cで3時間乾
燥した後 500°Cで2時間焼成した。

粗体への担持量は、Ce 0.1モル、Rh 0.04g、
Pt 0.076gであつた。

比較例4

比較例3と同様の操作で粗体への被覆量が
5.0gのアルミニナ皮膜をもつモノリス状粗体を
得た。該粗体を塩化ロジウム水溶液 500cc
(Rhを0.05g含有する。) 中に3.0分間浸漬し、
これを引き上げてからセル内の液滴を空気流で
吹き飛ばし 150°Cで3時間乾燥した後 500°C
で2時間焼成した。ロジウムの担持された該粗
体を塩化白金水溶液 500cc (Ptを0.95g含有
する。) 中に3.0分間浸漬し、これを引き上げ
てからセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし 150°C
の熱風で急速乾燥し 5.0g水素を含有する 500
mlの還元空気で3時間還元処理した。ロジウ
ムと白金の担持された該粗体を硝酸セリウム水
溶液 500cc (Ceを1.0モル含有する。) 中に

02

使用されていた市販アルミナゾル溶液に比べて
非常に安定であることがわかる。

2. 脱離試験

脱離率の試験は次のように行なつた。実施例
2及び比較例2により得られた粗体を 150°Cに
調整された熱風乾燥機中で1時間乾燥し、秤量
した。この量を W_1 とした。次にこの粗体を温
度 1000°Cに設定された電気炉中で1.0分間加
熱し、空気中で冷却したのち圧力 6kg/cm² の空
気流を吹きつけた。この一連の操作を5回繰り
返した後2回目の秤量を行い、この量を W_2
とした。 W_1 及び W_2 により脱離率を次のように
定義した。

$$[(W_1 - W_2) / \text{被覆量}] \times 100 = \text{脱離率}$$

脱離率の測定結果を第1表に示す。

	実施例2	比較例2
脱離率 (%)	3	10

これを検討すると、ポリ塩化アルミニウム水溶
液を水熱処理してモノリス状粗体へ被覆せしめ

03

特開昭56-10338(5)

ジンを用い、コンバーターへの入ガス温度400°Cの条件で、空燃比A/Fは14.5に設定して測定した。排気ガスの成分の分析は、COに関するNDIR(非分散赤外分析計)HCに関するFID(水素炎イオン検出器)、NOxに関するケミルミネッセンス(化学発光分析計)で分析した。測定結果を第2表に示す。

た皮膜の強度は、水熱未処理のポリ塩化アルミニウム溶液を用いて担体へ被覆せしめた皮膜より非常に皮膜強度が優れていることがわかる。また水熱未処理の溶液では、担体への被覆量を増加するために多くの反復コーティングが必要であり、作業能率においても水熱処理溶液の方が優れていることがわかる。

3 耐久試験

耐久試験は次の様に行なつた。実施例3、4により得られた触媒をステンレス製の円筒型容器に充填して自動車用のコンバーターとした。使用したエンジンは6気筒、2000ccであつた。コンバーターをエキゾーストパイプに接続して、回転数2000rpm、吸気負圧-240mmHg、平均空燃比A/F 14.5に設定し、更に触媒床温度を650~750°Cに設定した。燃料は市販されている無鉛ガソリンを使用した。以上の条件で200時間運転した。

4 純化率試験

純化率の測定は、同じく6気筒2000ccエン

引

引

構造金属酸化物(MgAl₂O₄)皮膜をもつ触媒は、排気ガス中の有害成分である一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を高効率で純化するのに、極めて高性能であることがわかる。

以上の如く、本発明によればコーティング溶剤がpH、温度、圧力などの変化に対して非常に安定で、しかも長時間にわたって高い純化性能を保持できる触媒を製造することが可能となり、本発明は極めて大きな価値を有するものである。

4 図面の簡単な説明

図は、水熱処理ポリ塩化アルミニウムと市販アルミニナゾルの各溶液におけるpHと粘度の関係。

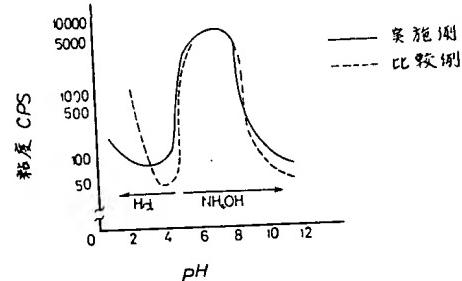
を示す。

	実施例			比較例		
	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
初期	例3	9.7	9.5	9.5	9.4	9.3
淨化率(%)	例4	9.6	9.5	9.5	9.6	9.4
耐久試験後	例5	9.5	9.3	9.2	9.1	9.0
淨化率(%)	例4	9.5	9.3	9.3	9.5	9.1
						8.8

これを検討すると、MgAl₂O₄がコージエライト質モノリス状担体にコーティングされた触媒の浄化率は耐久試験後においても性能低下が極めて少ないので、これに比べて比較例3、4で構成された従来の触媒の浄化率は、いずれも性能低下が大であり、本発明により得られたスピネル型

引

引



特許出願人 トヨタ自動車工業株式会社

代理人 井垣士尋 優美
(外1名)

引

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.